

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Int. Cl.:

C 08 g, 53/20
C 08 g, 51/56
C 08 g, 39/02
C 08 l, 67/02
C 08 j, 7/04

Deutsche Kl.:

39 b5, 53/20
39 b5, 51/56
39 b5, 39/02

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 415 659

Aktenzeichen: P 24 15 659.0-43

Anmeldetag: 1. April 1974

Offenlegungstag: 17. Oktober 1974

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum:

2. April 1973

16. Juli 1973

③3

Land:

Großbritannien

③1

Aktenzeichen:

15704-73

33715-73

⑤4

Bezeichnung:

Beschichtete Polyesterfolie

⑥1

Zusatz zu:

—

⑥2

Ausscheidung aus:

—

⑦1

Anmelder:

Imperial Chemical Industries Ltd., London

Vertreter gem. § 16 PatG:

Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.; Kinne, R., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt:

Balding, Cyril John, Puckeridge, Ware;
Pears, Gordon Edmund Alfred, Harpenden;
Hertfordshire (Großbritannien)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2415659

PATENTANWALTSBÜRO

TIEDTKE - BÜHLING - KINNE 2415659

TEL. (089) 53 86 53-58 TELEX: 524845 tlpat CABLE ADDRESS: Germanipatent München

8000 München 2
Bavarlaring 4 1. April 1974
Postfach 202403
B 5895

Imperial Chemical Industries, Limited
London, England

Beschichtete Polyesterfolie

Die Erfindung betrifft beschichtete Folien aus synthetischen linearen Polyestern, insbesondere mit antistatischen Beschichtungen versehene Folien.

Nach der vorliegenden Erfindung besteht das Verfahren zur Herstellung einer antistatischen Polyesterfolie darin, daß man den Film mit einer antistatischen Masse aus Lithiumnitrat sowie einer wässrigen Dispersion eines Acryl- oder Methacrylpolymeres oder -mischpolymers als Binder zusammen mit einem nicht-ionischen Emulgator beschichtet. Die Erfindung betrifft auch eine antistatische Folie mit einer antistatischen Schicht aus

Lithiumnitrat und einem Acryl- oder Methacrylpolymer oder -mischpolymer.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung besteht das Verfahren darin, daß man eine lineare Polyesterfolie aus der Schmelze extrudiert, sie in einen amorphen Zustand abschreckt und danach durch Strecken in zueinander senkrechten Richtungen biaxial orientiert, wobei die antistatische Masse vor Beendigung des Streckvorganges auf die Folienoberfläche aufgebracht wird. Bei einer anderen Ausführungsform wird die antistatische Masse nach Beendigung des Streckvorganges auf die Folie aufgebracht. Die Erfindung betrifft auch antistatische Folien, die nach dem hier beschriebenen Verfahren hergestellt sind.

Polyesterfolien können aus irgendwelchen thermoplastischen, folienbildenden Polyestern hergestellt werden, die durch Kondensation einer Dicarbonsäure oder deren niedere Alkylester mit einem Glycol gebildet werden können. Diese Polyester können durch Kondensation von einer oder mehreren Dicarbonsäuren oder deren niedere Alkylester, z.B. Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, 2,5-, 2,6- oder 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Bernsteinsäure, Sebacinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Dibenzoesäure und Hexahydroterephthalsäure oder Di-p-carboxyphenoxyäthan mit einem oder mehreren Glycolen, z.B. Äthylenglycol, 1,3-Propan-

diol, 1,4-Butandiol, Neopentylglycol und 1,4-Cyclohexandimethanol hergestellt werden. Selbstverständlich kann die Polyesterfolie aus einem Mischpolyester aus irgendwelchen der vorgenannten Materialien bestehen. Die bevorzugte Polyesterfolie ist eine Polyäthylenterephthalat-Folie.

Das Lithiumnitrat der antistatischen Masse dient zur Schaffung der gewünschten antistatischen Eigenschaften. Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Aufbringung von Lithiumnitrat alleine auf eine lineare Polyesterfolie mit anschließender gesamter Streckung oder Beendigung der Streckung zwecks Orientierung in der Folie die antistatische Eigenschaften der gestreckten Folie sehr schwach sind und die Beschichtung trübe ist. Wenn jedoch das Lithiumnitrat in einer Masse aufgebracht wird, die einen speziellen Binder enthält, der das Lithiumnitrat an der Folienoberfläche verankert und der Beschichtung Abriebfestigkeit verleiht, können gute antistatische Eigenschaften entwickelt werden, und die Beschichtung ist klar.

Die Beschichtung kann auf eine Seite oder auf beide Seiten der Folie aufgebracht werden.

Es wurde gefunden, daß ein Beschichtungsgewicht von etwa 100 oder mehr als $100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ der Lithiumnitratkomponente auf einer oder auf jeder Seite des fertigen Films befriedigende antistatische Eigenschaften ergibt. Der wirkliche Anteil des Lithium-

nitrats in einer praktischen Beschichtungsmasse, der zur Erreichung wenigstens dieses Beschichtungsgewichtes des Lithumnitrats erforderlich ist, hängt von der Art der angewandten Beschichtungstechnik und der Beschichtungsstelle in dem Folienherstellungsverfahren ab, d.h. davon ob die Folie nach der Beschichtung gestreckt wird oder nicht.

Das Lithiumnitrat wird aus einem wässrigen Medium aufgebracht, in dem das Acryl- oder Methacrylpolymer oder -mischpolymer durch den Emulgator dispergiert ist.

Vernetzbare Acrylpolymere oder -mischpolymere sind als polymere Bindemittel geeignet. Die vernetzbaren Acryl- oder Methacrylpolymere oder -mischpolymere können aus Acryl- oder Methacrylsäure oder ihren funktionellen Gruppen, wie Hydroxy-, Carboxyl-, Amid- und Oxiran-Gruppen enthaltenden Estern gebildet werden. Ein nichtionischer Emulgator, wie mit Äthylenoxyd kondensiertes Nonylphenol, ist in Verbindung mit solchen Bindemitteln geeignet.

Vorzugsweise umfaßt der vernetzbare Acryl- oder Methacryl-Binder auch ein Kondensationsprodukt eines Amins, z.B. Melamin, Harnstoff und Diazine oder deren Derivate, mit Formaldehyd, das alkyliert sein kann. Ein geeignetes Bindemittel ist das auf Basis von Äthylacrylat/Methylmethacrylat/Acrylamid-Mischpolymer und ein Äthylamin/Formaldehyd-Kondensat. Gewünschtenfalls wird

ein Vernetzungskatalysator, z.B. Ammoniumchlorid, vorgesehen, um den Acryl- oder Methacrylbinder zu vernetzen. Diese Binder werden besonders bevorzugt, da die beschichteten Folien mit frischem Polymerisat in die Folienherstellung zurückgeführt werden können, ohne daß die gesamten Eigenschaften der resultierenden Folie darunter leiden.

Die auf die Folie aufgebrachte Beschichtungsmasse kann auch Antioxydantien, Farbstoffe, Pigmente, Schmiermittel, Antihaftmittel und/oder Gleitmittel enthalten, d.h. in der Beschichtung unlösliche zerkleinerte Feststoffe, wie z.B. Stärke, Talkum, Zinkoxyd, Calciumcarbonat, Kieselsäure, Titandioxyd, Fe_3O_4 , Silicate, Aluminate, Aluminosilicate sowie einzelne Teilchen polymerer Materialien, wie Polyvinylchlorid oder Polymethylmethacrylat.

Die antistatischen Eigenschaften, die sich in einem spezifischen Oberflächenwiderstand von weniger als etwa $10^{12} \text{ ohm/Flächeneinheit}$ bei einer relativen Feuchtigkeit von etwa 50 % zeigen, gewährleisten die Verhinderung der Abscheidung von atmosphärischem Staub auf der Folienoberfläche. Um diese Größe des Oberflächenwiderstandes zu erreichen ist ein Beschichtungsgewicht oder eine Oberflächenkonzentration von wenigstens $100 \text{ } \mu\text{g/dm}^2$ Lithiumnitrat auf einer oder auf jeder Seite der fertigen Folie erforderlich. Im allgemeinen wird eine tatsächliche Oberflächenkonzentration in

dem Gebiet von $100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ benutzt, weil trotz weiterer Verminderung des Oberflächenwiderstandes bei höherer Oberflächenkonzentration an Lithiumnitrat keine merkliche Verbesserung bei der Verhinderung der Staubansammlung auf der Folienoberfläche erreicht wird und die Klarheit der Folie geringer wird. Die hier angegebenen Werte für die Oberflächenkonzentration des Lithiumnitrats werden durch wässrige Extraktion der Beschichtung und Messung der Lithiummenge in der Extraktionslösung bestimmt.

Das Beschichtungsgewicht oder die Oberflächenkonzentration des Bindemittels ist vorzugsweise etwa das 1,7 fache der Oberflächenkonzentration des Lithiumnitrats, kann jedoch von diesem Wert abweichen, obwohl bei wesentlich höheren oder kleineren Beschichtungsgewichten Mängel an der Beschichtung sichtbar werden.

Der bevorzugte Polyester ist Polyäthylenterephthalat. Folien daraus werden in bekannter Weise einer Ausrichtung unterworfen, in-dem man sie bei einer Temperatur von 78 bis 125°C streckt.

Verschiedene bekannte Apparatetypen, die für die Streckung kontinuierlicher Folienlängen in Maschinen- und Querrichtung ausgelegt sind, eignen sich für die Streckverfahren dieser Erfindung. Die Folie kann in jeder Reihenfolge gestreckt werden, d.h. die Streckung kann erst in Längs- oder Querrichtung und anschließend in der jeweils anderen Richtung erfolgen oder es kann

in beiden Richtungen gleichzeitig gestreckt werden. Beispielsweise wird die Folie zweckmäßigerweise in Maschinenrichtung gestreckt, in-dem man sie zwischen oder um zwei auf die gewünschte Temperatur erhitzte langsame Walzen und dann zwischen oder um zwei oder mehr schnelle Walzen laufen läßt. Eine zweckmäßige Modifizierung der Erhitzung der Folie besteht in der Anwendung von Strahlungswärme, die einer kleinen Folienlänge zwischen der schnellen und der langsamen Walze zugeführt wird. In Querrichtung kann die Folie in einem Streckapparat gestreckt werden. Beim Strecken in einem Streckapparat wird Ofenheizung bevorzugt. Vorzugsweise erfolgte die Längsstreckung bei einer Temperatur von 78 bis 100°C und die Querstreckung bei einer Temperatur von 80 bis 125°C, vorzugsweise bei 100 bis 125°C. Die Folie kann mit irgendeinem üblicherweise bei der Herstellung von Polyesterfolien angewendeten Abzugsverhältnis gestreckt werden, im allgemeinen mit einem Verhältnis bis zu dem etwa 4,5 fachen in jeder Richtung. Zweckmäßige Abzugsverhältnisse liegen bei etwa dem 3,5fachen in jeder Richtung.

Die biaxial ausgerichtete Folie kann zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 150 bis 240°C, vorzugsweise bei 195 bis 215°C heiß gehärtet werden.

Erfindungsgemäß kann die antistatische Masse auf den Film aufgebracht werden, bevor der Streckvorgang beendet ist, beispielsweise auf die amorphe Folie, d.h. vor Beginn jeglicher Streckung. So kann die Beschichtungsmasse auf die amorphe Folie nach dem Extrudieren und Abschrecken und vor dem ersten Streckvorgang aufgebracht werden. Alternativ kann die antistatische Masse auf die Folie aufgebracht werden, nachdem diese in einer Richtung gestreckt wurde und vor der Streckung in der zweiten Richtung. Da die meisten handelsüblichen biaxial gestreckten Polyesterfolien durch ein Verfahren hergestellt werden, bei dem sie erst in der Längsrichtung und dann in der Querrichtung gestreckt und anschließend in der Wärme ausgehärtet werden, wird die antistatische Masse bei einem solchen Prozess auf die Folienoberfläche aufgebracht, nachdem sie schon in Längsrichtung, aber noch nicht in Querrichtung gestreckt wurde. Einige biaxial ausgerichtete Folien werden erst in Querrichtung gestreckt; das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren dient dann zur Beschichtung dieser Folien vor Beginn der Streckung oder nach der Querstreckung.

Alternativ kann die antistatische Masse auf die Filmoberfläche aufgebracht werden, nachdem die Streckung und Wärmehärtung beendet sind.

Die antistatischen Eigenschaften vieler üblicher antistatischer Mittel werden inaktiviert, wenn die Mittel der Streckung und Wärmeaushärtung unterworfen werden, die bei der Herstellung von Polyesterfolien Anwendung finden. Überraschenderweise werden die erfindungsgemäß erreichbaren antistatischen Eigenschaften unter derartigen Bedingungen nicht zerstört, sondern bei Wärmehärtungstemperaturen unterhalb 220°C optimiert.

Nach Aufbringen der antistatischen Masse auf die Folienoberfläche muß das Medium, aus dem die Auftragung erfolgte, normalerweise durch Trocknen entfernt werden. Dies erfolgt zweckmäßigerweise in einem Luftofen bei einer Temperatur von etwa 80 bis 125°C oder durch Strahlungswärme. Wenn die Folie in einer Streckmaschine quer gestreckt wird, erfolgt die Erhitzung und Streckung im allgemeinen in einem Heißluftofen, so daß die Trocknung während der Querstreckung vor sich gehen kann.

Die Beschichtung kann in bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Walzenbeschichtung, Schlitzbeschichtung oder Rakelbeschichtung.

Die erfindungsgemäß erhaltenen beschichteten Folien haben ausgezeichnete antistatische Eigenschaften. Sie haben auch eine ausgezeichnete Klarheit und gute Gleiteigenschaften.

Die erfindungsgemäßen antistatischen Filme sind besonders zur Verwendung bei Druckverfahren einschließlich Bildmontagetechniken geeignet, bei denen es wichtig ist, die Ansammlung von Staubteilchen auf der Folienoberfläche zu vermeiden. Die antistatischen Folien zeigen auch gute Haftung gegenüber bei der Bildmontage verwendeten üblichen Klebern, Drucktinten, lichtempfindlichen Diazo-Materialien und Mattlacken. Montagekleber können unter Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe, z.B. Tetrachlorkohlenstoff oder 1,1,1-Trichloräthan, von der Oberfläche entfernt werden, ohne daß ein merklicher Verlust der antistatischen Wirkung eintritt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Eine Polyäthylenterephthalatfolie wurde aus der Schmelze extrudiert und schnell in einen amorphen Zustand auf einer gekühlten rotierenden Gießwalze abgeschreckt. Die gegossene Folie wurde in Extrusionsrichtung bei etwa 85°C auf etwa das 3,5 fache ihrer ursprünglichen Dimension gestreckt und dann durch Walzenbeschichtung beidseitig mit einer wässrigen Dispersion folgender Zusammensetzung beschichtet, bei der die angegebenen Teile sich auf das Gewicht beziehen:

Vernetzbarer Acrylbinder mit 87 Gew.-% Mischpolymerisat aus Äthylacrylat, Methylmethacrylat und Methacrylamid (45 Gew.-%, 50 Gew.-% und 5 Gew.-%) und 13 Gew.-% äthyliertem Melamin- Formaldehyd	4,5 Teile
Lithiumnitrat	3,0 Teile
Nonylphenol, das mit im Mittel 8 Molen Äthylenoxyd kondensiert ist, als Emulgator	0,15 Teile
Destilliertes Wasser	92,0 Teile

Der beschichtete Film wurde in Querrichtung bei etwa 110°C auf das etwa 3,5 fache seiner ursprünglichen Dimension gestreckt und dann bei 200°C mit Wärme gehärtet.

Die fertige Folie hatte auf jeder Seite eine gesamt
Trockenbeschichtungsgewicht von 250 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (d.h. Lithiumnitrat
und Binder) und einen Oberflächenwiderstand von etwa 3×10^{11} ohm/
Flächeneinheit bei einer relativen Feuchtigkeit von etwa 50 %.
Der statische Reibungskoeffizient der beschichteten Folie betrug
etwa 0,7. Die Folie war gegenüber Staubansammlung auf ihrer Ober-
fläche beständig und zeigte eine gute Haftung an anderen Beschich-

tungen, wie Drucktinten und Diazo-Materialien.

Die antistatische beschichtete Folie konnte mit frischem Polyäthylenterephthalat zu einer Folie reextrudiert werden, die etwa 10 Gew.-% an zurückgeführter beschichteter Folie enthielt, ohne daß - abgesehen von schwacher Gelbfärbung - die Folieneigenschaften wesentlich verschlechtert wurden.

Beispiel 2

Eine übliche, biaxial orientierte und wärmegehärtete Folie aus Polyäthylenterephthalat wurde beidseitig mit einer wässrigen antistatischen Dispersion der in Beispiel 1 gegebenen Zusammensetzung bis auf ein Beschichtungsendgewicht auf jeder Seite von $110 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ Lithiumnitrat beschichtet. Die fertige Folie hatte einen Oberflächenwiderstand von etwa $10^{10} \text{ ohm}/\text{Flächeneinheit}$ bei einer relativen Feuchtigkeit von 50%. Sie war gegen Ansammlung von Staubteilchen auf ihrer Oberfläche beständig. Der statische Reibungskoeffizient der beschichteten Folie war etwa 0,7. Die Folie zeigte gute Haftung an Oberbeschichtungen, wie z.B. Drucktinten und Diazotypiematerialien, und konnte wie in Beispiel 1 recycliert werden, ohne daß die Gesamteigenschaften des resultierenden Films - abgesehen von einer schwachen sichtbaren Gelbfärbung - wesentlich beeinträchtigt werden.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde mit einer wässrigen Dispersion einer Beschichtungsmasse gemäß folgender Zusammensetzung wiederholt, wobei sich die angegebenen Teile auf das Gewicht beziehen:

Vernetzbarer Acrylbinder aus 87 Gew.-% eines Mischpolymerisats aus Äthylacrylat, Methylmethacrylat und Methacrylamid (45 Gew.-%, 50 Gew.-% und 5 Gew.-%) und 13 Gew.-% äthyliertem Melamin-Formaldehyd	5,4: Teile
Lithiumnitrat	3,2 Teile
Nonylphenol, das im Mittel mit 8 Molen Äthylenoxyd kondensiert wurde, als Emul- gator	0,15 Teile
Destilliertes Wasser	91,0 Teile

Der erhaltene Film hatte ein Trockenbeschichtungsgesamtgewicht auf jeder Seite von $250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ (Lithiumnitrat + Binder) und zeigte im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie die in Beispiel 1 beschriebene Folie.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer antistatischen Polyesterfolie, dadurch gekennzeichnet, daß man die Folie mit einer Lithiumnitrat enthaltenden antistatischen Masse und einer wässrigen Dispersion aus einem Acryl- oder Methacrylpolymer oder -copolymer als Binder und einem nichtionischen Emulgator beschichtet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Acryl- oder Methacrylpolymer oder -copolymer als Bindemittel vernetzbar ist und aus einem Polymer, Copolymer oder einem Ester der Acryl- oder Methacrylsäure gebildet ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der vernetzbare Binder ein Kondensationsprodukt eines Amins mit Formaldehyd enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Acryl- oder Methacrylpolymer oder -copolymer ein Copolymer aus Äthylacrylat, Methylmethacrylat und Methacrylamid ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterfolie durch Strecken in zueinander senkrechten Richtungen biaxial ausgerichtet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die antistatische Masse vor Beendigung der Streckung auf die Folienoberfläche aufbringt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Folie in Längsrichtung streckt, dann mit der antistatischen Masse beschichtet und schließlich in Querrichtung streckt.

8. Antistatischer Polyesterfilm, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer antistatischen Schicht aus Lithiumnitrat und einem Acryl- oder Methacrylpolymer oder -copolymer als Bindemittel beschichtet ist.

9. Antistatischer Polyesterfilm nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsgewicht des Bindemittels etwa das 1,7 fache des Beschichtungsgewichtes des Lithiumnitrats beträgt.

10. Antistatischer Polyesterfilm nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsgewicht des Lithiumnitrats auf einer oder auf jeder Folienseite in der Gegend von $100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ liegt.

